

ПОТАШНИКОВ СВЯТОСЛАВ ИГОРЕВИЧ



МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ И
ВОССТАНОВЛЕНИЕ МЕЖЧАСТИЧНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ $\text{UO}_2\text{--PuO}_2$
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГРАФИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОРОВ

Специальность 05.13.18 – Математическое моделирование, численные
методы и комплексы программ

А в т о р е ф е р а т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Екатеринбург 2011

Работа выполнена на кафедре технической физики ФГАОУ ВПО
«Уральский федеральный университет имени первого Президента России
Б.Н. Ельцина», г. Екатеринбург.

Научный руководитель – доктор физико-математических наук, профессор
Купряжкин Анатолий Яковлевич
Официальные оппоненты – доктор физико-математических наук, профессор
Мазуренко Владимир Гаврилович
кандидат физико-математических наук, ст. науч. сотр.
Проценко Сергей Павлович
Ведущая организация – Институт математики и механики УрО РАН
г. Екатеринбург

Защита состоится **28 декабря 2011 г. в 15.00 часов** на заседании диссертационного совета Д 212.285.13 при ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» по адресу: 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, аудитория I главного учебного корпуса (зал ученого совета).

С диссертацией можно ознакомиться в читальном зале библиотеки ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина».

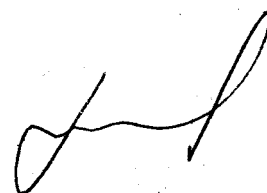
Отзыв на автореферат в одном экземпляре с подписью составителя, заверенный гербовой печатью, просим направить по адресу: 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», ученому секретарю университета.

Автореферат разослан

25 ноября 2011 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
Д 212.285.13, к. ф.-м. н., профессор

Рогович Валерий Иосифович



ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность исследования

Проектирование конструкционных материалов эффективных и безопасных ядерных реакторов немыслимо без высокоскоростного компьютерного моделирования. Один из самых нагруженных участков современного реактора – тепловыделяющие элементы (ТВЭЛ), которые изготавливаются на основе актинид-оксидных (АО) соединений: UO_2 (более 95% всех ТВЭЛов), PuO_2 и ThO_2 . Большой интерес также вызывает смешанное (MOX) оксидное топливо в связи с программами нераспространения и переработки оружейного плутония Pu-239.

Для прогнозирования поведения ядерного топлива в процессах изготовления, эксплуатации и утилизации необходимы исследования на микроскопическом уровне. Учитывая опасность ситуаций «потери охлаждения», при которых происходит плавление топлива – его технологические характеристики приобретают первостепенную важность. Получение экспериментальных данных при высоких температурах (~ 3000 К), давлениях (~ 1 – 10 ГПа) и уровнях радиации крайне затруднено, поэтому важным источником информации в таких экстремальных условиях является моделирование методом молекулярной динамики (МД).

Расчет сложной электронной структуры актинидов очень ресурсоемок, поэтому МД-моделирование их оксидов обычно проводится в приближениях точечных частиц и парных взаимодействий, которые допускают эффективное использование параллельных вычислений. При этом все структурные и транспортные свойства модели полностью определяются выбранным набором парных потенциалов (НПП).

Значения параметров НПП можно восстанавливать из первых принципов (*ab initio*) или эмпирически по известным экспериментальным данным. Первопринципные расчеты оксидов актинидов в настоящее время проводятся в приближении теории функционала плотности [1] [2] без динамики частиц и, следовательно, без учета ангармонических эффектов и кинетических свойств системы, что не позволяет исследовать температурные зависимости величин.

В то же время, адекватность эмпирической параметризации НПП улучшается параллельно с развитием вычислительных средств и уточнением экспериментальных данных: от простейших аналитических расчетов энергии связи, диэлектрических, упругих свойств и фононных спектров в гармоническом приближении; к расчетам энергий образования точечных дефектов методом статистики решетки; и, наконец, к самосогласованному МД-моделированию температурных зависимостей с учетом кинетических и ангармонических эффектов [3–20].

Несмотря на значительный прогресс, до сих пор не удалось подобрать универсальную модель парных потенциалов, одновременно воспроизводящую диффузионные и теплофизические свойства оксидов актинидов.

Цель работы

Создание молекулярно-динамической модели ионных кристаллов диоксидов урана (UO_2), плутония (PuO_2) и их MOX-смеси вида $(\text{U}, \text{Pu})\text{O}_2$, обеспечивающей количественную точность расчета теплофизических и диффузионных свойств в широком диапазоне температур от комнатной до плавления.

Этапы работы

- Разработка параллельной реализации численного метода молекулярной динамики с использованием быстродействующих графических процессоров.
- Разработка метода параметризации эмпирических межчастичных потенциалов, позволяющего напрямую учесть кинетические и ангармонические эффекты.
- Восстановление универсального набора парных потенциалов для физического моделирования UO_2 , PuO_2 и $(\text{U}, \text{Pu})\text{O}_2$.
- Исследование теплофизических и диффузионных свойств этих соединений, а также суперионного фазового перехода и плавления.

Научная новизна

- Разработана линейно-масштабируемая реализация МД с распараллеливанием по системам и интегрированием уравнений движения на графических процессорах, дающая ускорение на 2–3 порядка по сравнению со скалярной реализацией на центральном процессоре.
- Разработан самосогласованный метод МД-параметризации эмпирических межчастичных потенциалов по экспериментальным данным о тепловом расширении. Впервые реализована «изохорная» оптимизация по давлению, на 1–2 порядка более быстрая по сравнению с «изобарной» оптимизацией по объему.
- Восстановлен универсальный набор потенциалов для диоксидов урана и плутония, а также их MOX-смеси, количественно воспроизводящий как теплофизические, так и диффузионные экспериментальные данные.
- Время МД-моделирования увеличено на 4 порядка (до 1000 нс вместо 0.1 нс), что обеспечило широкий диапазон измерений коэффициентов самодиффузии анионов (от $10^{-3} \text{ см}^2/\text{с}$ при плавлении до $10^{-11} \text{ см}^2/\text{с}$ при 1400 К) и позволило напрямую (без экстраполяций) сравнить их с низкотемпературными ($T < 1500 \text{ К}$) экспериментальными данными.

- Точность измерения всех температурных зависимостей увеличена на 2 порядка (шаг 1 К вместо 100 К, использованного в предыдущих работах), что позволило надежно определить их производные (в частности, λ -пики), а также типы и характеристики фазовых переходов.
- Исследована зависимость модели от размера системы (96–12000 ионов), граничных условий (периодические и нулевые) и междоузельных потенциалов (рассмотрены 10 НПП для UO_2 и 3 для PuO_2).
- Показано, что даже при отсутствии электронных и катионных дефектов в UO_2 и PuO_2 существует континуальный суперионный фазовый переход (постепенное разупорядочение анионной подрешетки), который проявляется на температурных зависимостях коэффициента линейного расширения и теплоемкости в виде широких (порядка 1000 К) λ -пигов конечной высоты. Это отличается от предполагавшегося ранее скачкообразного перехода первого или второго рода с узким (порядка 50 К) λ -пиком бесконечной высоты. Впервые исследована зависимость характеристик λ -пика от давления, показано, что в диапазоне от –5 до 5 ГПа его температура меняется линейно, а высота – параболически.
- Показано, что температурная зависимость коэффициента самодиффузии анионов в аррениусовых координатах ($\ln D$ от $1/kT$) имеет вид гиперболы с двумя асимптотами для кристаллической и суперионной фаз. Это соответствует S-образной температурной зависимости энергии активации диффузии с двумя плато и широкой (порядка 1000 К) переходной областью между ними, причем график ее производной имеет λ -пик при той же температуре, что и λ -пик теплоемкости.
- Показано, что в модельных периодических кристаллах (без поверхностей и полостей) не образуется долгоживущих собственных дефектов, поэтому во всем исследованном диапазоне температур доминирует обменная диффузия при отсутствии междоузельной и вакансионной, причем ее энергия активации в кристаллической фазе совпадает с энергией образования дефектов Френкеля.

Практическая значимость

- Разработанная технология высокоскоростной молекулярной динамики на графических процессорах и соответствующий комплекс программ могут быть использованы для моделирования широкого круга физических систем.
- Разработанный метод восстановления эмпирических междоузельных потенциалов пригоден для любых ионных соединений.
- Предложенный универсальный НПП количественно воспроизводит как теплофизические, так и диффузионные свойства UO_2 , PuO_2 и $(\text{U}, \text{Pu})\text{O}_2$.

- Детализированные температурные зависимости теплофизических и диффузионных характеристик (периода решетки, энтальпии, объемного модуля упругости, изохорной и изобарной теплоемкостей, коэффициента линейного расширения, коэффициента самодиффузии и энергии активации анионов) могут быть использованы при анализе опытных данных, планировании новых экспериментов, а также для прогнозирования поведения ядерного топлива в экстремальных условиях.

Автор защищает

- Линейно-масштабируемую реализацию МД с распараллеливанием по системам и интегрированием уравнений движения на графических процессорах.
- Метод экономичной «изохорной» МД-параметризации межчастичных потенциалов по экспериментальным данным о тепловом расширении.
- Параметры универсального НПП для моделирования UO_2 , PuO_2 и $(\text{U}, \text{Pu})\text{O}_2$.
- Температурные зависимости теплофизических и диффузионных характеристик, полученные для бездефектных квазибесконечных кристаллов UO_2 и PuO_2 .
- Вывод об анионном механизме континуального суперионного перехода в UO_2 и PuO_2 , который характеризуется большой (порядка 1000 К) шириной и конечной высотой λ -пиков теплоемкости и коэффициента линейного расширения.
- Вывод о доминировании обменного механизма самодиффузии в кристаллической фазе при отсутствии поверхности и искусственных дефектов.

Личный вклад автора. Основные результаты диссертации получены автором лично. Комплекс программ для МД-моделирования на графических процессорах разработан совместно с Боярченковым Антоном Сергеевичем.

Достоверность полученных результатов обеспечивается хорошим (во многих случаях – количественным) совпадением свойств разработанной модели с экспериментальными данными, а также сравнением в работе десяти наиболее актуальных наборов межчастичных потенциалов, предложенных различными авторами, по широкому спектру теплофизических и диффузионных характеристик.

Апробация. Материалы диссертации представлялись и докладывались на следующих конференциях и семинарах.

- Всероссийская научно-практическая конференция с международным участием «Ядерная, радиационная безопасность и нераспространение» – ЯРБН (НТИ НИЯУ МИФИ, Новоуральск, 2010).
- XII, XIII, XIV Национальные конференции по росту кристаллов – НКРК (Институт кристаллографии РАН, Москва, 2006, 2008, 2010).

- VII, VIII, IX Всероссийские конференции по реакторному материаловедению – РМ (НИИАР, Димитровград, 2003, 2007, 2009).
- Всероссийская конференция «Химия твердого тела и функциональные материалы – 2004» (Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург, 2004).
- IV всероссийский семинар СО РАН – УрО РАН «Термодинамика и материаловедение» (Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург, 2004).
- Всероссийский отраслевой семинар «Вопросы создания новых методик исследований и испытаний, сличительных экспериментов, аттестации и аккредитации» (НИИАР, Димитровград, 2005).
- 1-й и 2-й Всероссийский отраслевой семинар «Физическое моделирование изменения свойств реакторных материалов в номинальных и аварийных условиях» (НИИАР, Димитровград, 2006, 2008).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 30 печатных работ, в том числе 6 статей в рецензируемых журналах из списка ВАК: «Journal of Nuclear Materials», «Вычислительные методы и программирование», «Альтернативная энергетика и экология», «Вестник УГТУ-УПИ».

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, библиографии из 158 наименований и содержит 133 страницы, 40 рисунков, 16 таблиц.

Автор выражает благодарность: своей супруге Маткиной М.А., научному руководителю профессору, д.ф.-м.н. Купряжкину А.Я., коллегам по научной группе Боярченкову А.С., Некрасову К.А., Коваленко М.А., Рисованому Д.В., Жиганову А.Н., Здобнухиной Н.В., Коромыслову А.В., всему коллективу кафедры технической физики Уральского федерального университета; и посвящает эту работу памяти своих родителей Поташниковой О.Н. (1956–2006), Поташникову И.Ш. (1955–2009).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении показана актуальность изучаемой проблемы, сформулирована цель проведенного исследования, перечислены его основные этапы. Выделена научная новизна работы и ее практическая значимость.

В первой главе рассмотрены две модели парных межчастичных потенциалов (модель точечных ионов и оболочечная модель, учитывающая эффекты поляризации) и основные виды аппроксимаций короткодействующих сил. Проведен обзор наборов парных потенциалов (НПП) для диоксида урана (UO_2) и диоксида

плутония (PuO_2), предложенных за последние 50 лет. Показано, что до сих пор отсутствуют универсальные потенциалы, одновременно воспроизводящие теплофизические и диффузионные свойства.

Для сравнения с результатами данной работы отобраны 9 наиболее современных и широко используемых НПП в приближении точечных ионов (которое требует в 4 раза меньших вычислительных ресурсов, чем оболочечная модель), два из которых включают в себя потенциалы для PuO_2 . Параметры НПП и ссылки на источники приведены в тексте диссертации и нашем обзоре [19].

Проведен обзор работ по моделированию и экспериментальным исследованиям теплофизических и диффузионных свойств. Показано, что имеющиеся температурные зависимости содержат мало точек с большим шагом, велики погрешности и разброс между данными разных авторов, а диапазоны измерений недостаточно широкие. Это объясняется высокой чувствительностью UO_2 и PuO_2 к концентрации примесей, стехиометрии, составу атмосферы и трудностями проведения экспериментов при высоких температурах, давлениях и уровнях радиации, так как любые инструменты имеют свои пределы прочности. А для ресурсоемкого МД-моделирования практически не использовались параллельные вычисления.

Проведен обзор численного метода молекулярной динамики. Так как приближенные алгоритмы расчета парных взаимодействий (с вычислительной сложностью меньшей, чем $O(N^2)$) оказались неэффективны на поставленных задачах (кристаллы размером до 50000 частиц, времена моделирования порядка 1000 нс), то для необходимого увеличения производительности потребовалось использование параллельных вычислений. При этом был сделан выбор в пользу точных методов Эвальда и прямого суммирования, которые распараллеливаются наиболее эффективно.

Проведено сравнение современных параллельных архитектур. Проанализированы тенденции развития центральных (CPU) и графических (GPU) процессоров по данным за 1999–2011 годы. Показано, что по соотношению цена-производительность графические процессоры персональных компьютеров имеют значительное преимущество перед остальными параллельными архитектурами, экспоненциально растущее со временем.

Во второй главе предложена технология параллельного МД-моделирования ионных систем на графических процессорах. Показано, что при моделировании больших систем (10 тыс. – 10 млн. частиц) достаточно распараллеливать лишь расчет парных взаимодействий, а при моделировании меньших систем также важна

скорость остальных этапов одного шага МД (в частности, интегрирования, коррекций и усреднений).

Рассмотрены алгоритмы двух методов расчета парных взаимодействий: прямого суммирования для открытых систем при нулевых граничных условиях (НГУ) и суммирования Эвальда для квазибесконечных систем при периодических граничных условиях (ПГУ), а также предложены их последовательные (скалярные) реализации для CPU и параллельные – для GPU. Разработана высокоскоростная реализация полного шага МД на GPU, которая при параллельном моделировании большого количества небольших систем является линейно-масштабируемой по закону Густафсона [21] в отличие от традиционного моделирования одной системы с распараллеливанием расчета парных взаимодействий по частицам, масштабируемость которого ограничена законом Амдала [22].

Рассмотрены два способа кэширования ресурсоемких тригонометрических операций метода Эвальда, которые за счет использования дополнительной памяти ускоряют CPU-реализацию, но оказались неэффективными на GPU из-за недостаточного объема кэш-памяти.

Исследовано влияние плавающей арифметики 32-битной и 64-битной точности на погрешность расчета сил и энергии системы. Оказалось, что парные взаимодействия выгодно рассчитывать с 32-битной точностью на GPU, а динамику Ньютона интегрировать с 64-битной точностью на CPU или GPU. При этом для задачи восстановления межчастичных потенциалов достаточно 32-битной точности на всех этапах вычислений.

Обсуждается необходимость регулярной коррекции импульса, момента импульса, температуры и давления системы в процессе МД-моделирования. Рассмотрено несколько алгоритмов поддержания заданных температур и давлений, из которых выбраны оптимальные: квазиканонический диссипативный термостат Берендсена и канонический баростат Рябова.

Предложен самосогласованный метод восстановления параметров эмпирических межчастичных потенциалов в ионных системах по высокоточным экспериментальным данным о тепловом расширении, позволяющий напрямую учесть кинетические свойства системы и ангармонические эффекты.

Соответствующая оптимизационная задача многоэкстремальна, поэтому кроме локального поиска, проводимого известным «симплекс-методом» Нельдера и Мида [23], осуществлялся глобальный поиск путем случайных вариаций уже найденных параметров (с учетом их масштаба) и перезапусков локального поиска.

Равновесный период решетки при заданной температуре можно находить изобарным (NPT) МД-моделированием, что требует усреднения колебаний объема кристалла, период которых определяется баростатом. Вместо этого в данной работе, учитывая однозначную связь внутреннего давления и отклонения равновесного периода решетки от заданного, предложено решать задачу о минимизации давления, используя изохорное (NVT) МД-моделирование с усреднением лишь тепловых колебаний, период которых меньше на 1–2 порядка.

Кроме косвенной оценки периода решетки по давлению в NVT предложена также более точная оценка по уравнению состояния $P(T, V)$. При каждой температуре проводилось несколько NVT-экспериментов с различным объемом. Измеренные зависимости $P_T(V)$ аппроксимировались прямой, найдя ее пересечение с нулем, получали равновесный объем, а значит и равновесный период решетки. При этом достигнута точность измерения порядка 0.0001 \AA , что превосходит погрешность имеющихся экспериментальных данных.

В результате количество МД-шагов для расчета функции ценности удалось сократить на порядок за счет использования изохорного моделирования вместо изобарного, а время одного шага – еще на два порядка за счет применения графических процессоров, метод Эвальда для которых впервые реализован в рамках данной работы.

На основе предложенной методики восстановлен единый набор парных потенциалов для UO_2 и PuO_2 (см. параметры в табл. 1), имеющих общий анион-анионный потенциал, что позволяет моделировать смешанное MOX-топливо вида $(\text{U}, \text{Pu})\text{O}_2$, а также взаимодействия на стыке их поверхностей.

Таблица 1. Степень ионизации Q и параметры короткодействия в форме Букингема $X \cdot \exp(-Y \cdot R) - Z/R^6$ для нашего НПП (в дальнейшем – MOX-07).

Соединение	Q	$X--$ эВ	$Y--$ $1/\text{\AA}$	$Z--$ эВ* \AA^6	$X+-$ эВ	$Y+-$ $1/\text{\AA}$
UO_2	0.68623	50211.7	5.52	74.7961	873.107	2.78386
PuO_2	0.68623	50211.7	5.52	74.7961	871.790	2.80788

В третьей главе проведено МД-моделирование теплофизических характеристик UO_2 с десятью НПП и PuO_2 с тремя НПП в приближении точечных ионов в широком диапазоне размеров систем (96–12000 ионов) и температур (0–7100 К). Благодаря использованию графических процессоров на два порядка увеличена точность моделирования – все температурные зависимости (период решетки, энтальпия, объемный модуль упругости, коэффициент линейного расширения,

изобарная и изохорная теплоемкости) построены с шагом 1 К вместо 100 К, использованного в предыдущих работах. Это позволило: получить точную форму всех зависимостей и их производных (в частности, λ -пиков), оценить случайные погрешности при резких скачках величин, обнаружить разрывы в зависимостях, даже при малых скачках величин и, как следствие, надежно зарегистрировать типы и характеристики фазовых переходов.

Изучена зависимость теплофизических характеристик модели от размера системы (см. рис. 1 и табл. 2). При этом для пяти НПП, у которых имеется короткодействующее слагаемое «катион-катион», достаточной оказалась система из 1500 ионов, а у остальных НПП отличия заметны только между наименьшими системами из 96 и 324 ионов.

Таблица 2. Зависимость температур фазовых переходов UO_2 от размера системы.

НПП	Температура плавления, К				Температура λ -пика C_V , К			
	N=324	N=768	N=1500	N=12000	N=324	N=768	N=1500	N=12000
Walker-81	4900	4990	4980	5000*	4300	4070	4160	4080*
Busker-02	6950	7110	7100	7100*	5460	5350	5410	5340*
Nekrasov-08	4950	5050	5030	5040*	4140	3940	4000	4000*
Morelon-03	4270	4260	4270	4260*	2890	2900	2840	2860*
Yamada-00	4960	5000	5010	5000*	**	**	2240	2230*
Basak-03	4170	4200	4200	4200*	3060	2910	2770	2740*
Arima-05	4520	4550	4550	4550*	3820	3730	3710	3680*
Goel-08	3840	3830	3840	3840*	3370	3240	3110	3140*
Yakub-09	3720	3760	3750	3750*	2860	2740	2700	2720*
МОХ-07	4000	3990	4010	4000*	2580	2580	2570	2590*
Эксперименты	[24] $3150 \pm 20^{***}$				[25] 2610			
Рекомендация МАГАТЭ	[26] $3140 \pm 20^{***}$				[26] 2670			

* – измерения с шагом 10 К вместо 1 К; ** – недифференцируемая неустойчивость анионной подрешетки; *** – измерения в инертной атмосфере (без кислорода).

Показано, что температуры плавления, измеренные для всех НПП при ПГУ и идеальной решетке, завышены по сравнению с экспериментальными оценками более чем на 600 градусов, что объясняется отсутствием в такой модели поверхности или других источников дефектов. В частности, при внедрении маленькой полости из 4-х тривакансий (концентрация дефектов Шоттки 0.8%) температуры плавления понижались на 200–300 градусов.

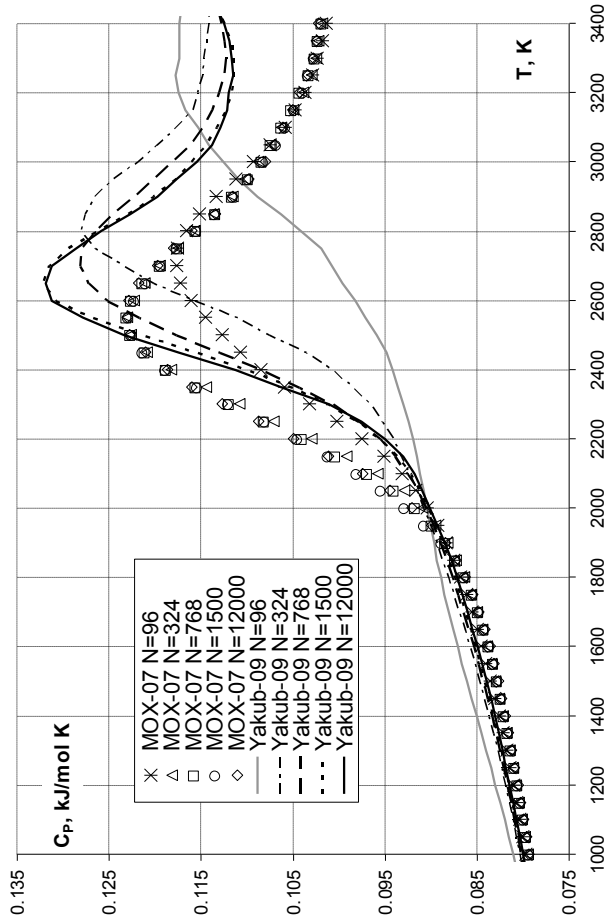


Рис. 1. Влияние размеров системы на примере изobarной теплоемкости.

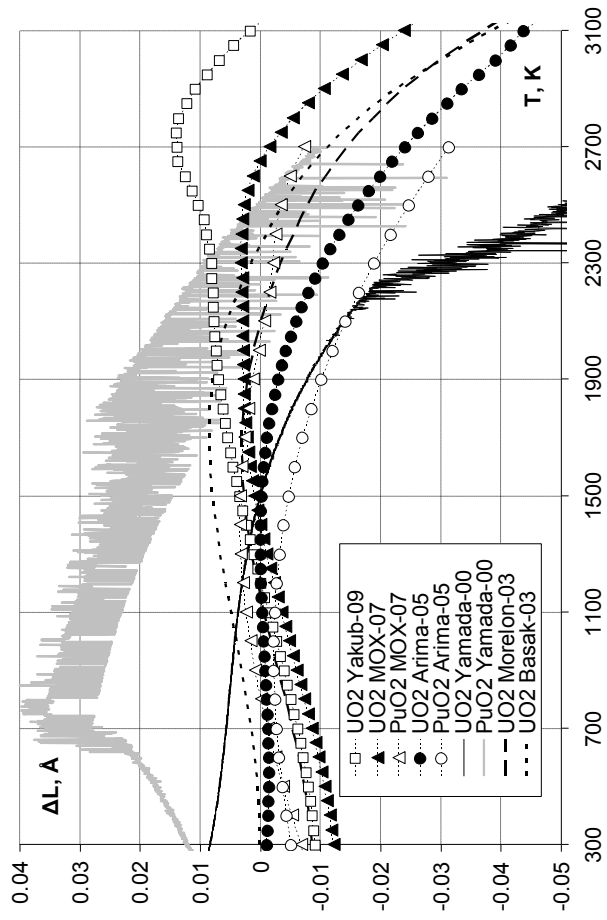


Рис. 2. Отклонение периода решетки от рекомендуемого МАГATЭ.

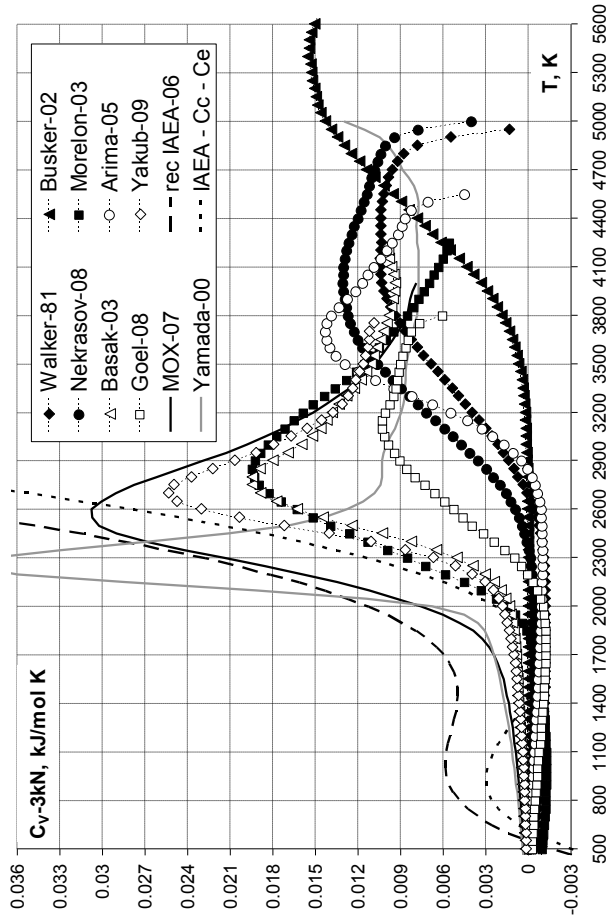


Рис. 3. Вклад в теплоемкость, связанный с образованием дефектов.

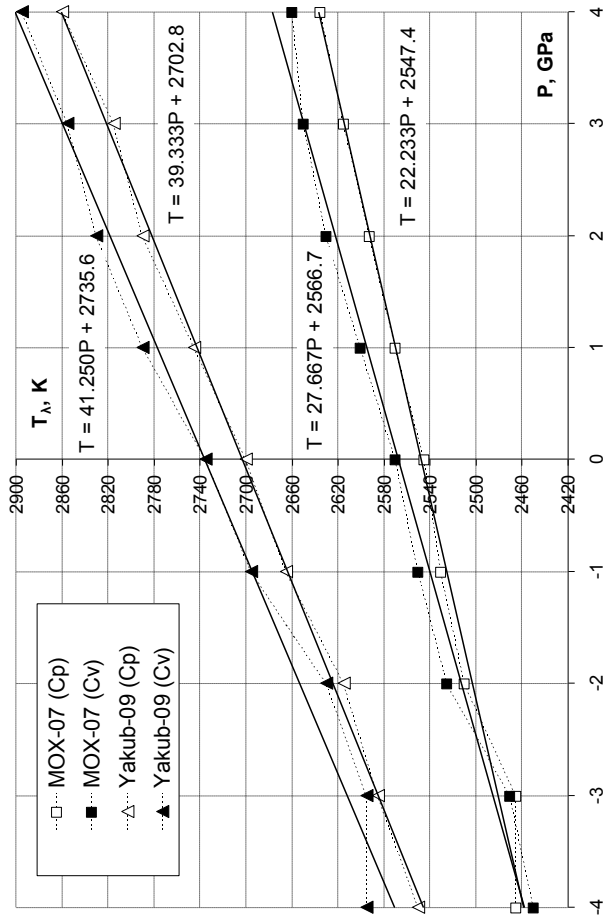


Рис. 4. Зависимость T_λ от давления на основе λ -пииков $C_P(T)$ и $C_V(T)$.

Наилучшее воспроизведение известных характеристик твердой фазы UO_2 продемонстрировали два современных НПП: наш MOX-07 и Yakub-09, которые параметризованы по экспериментальным данным о тепловом расширении в широком диапазоне температур 300–3100 К (см. рис. 2 и 3). Они лучше воспроизводят экспериментальные данные при температурах выше 2500 К, чем часто используемые в литературе потенциалы Basak-03 и Morelon-03, которые оказались лучшими в предшествующем обзоре Говерса [27]. Расхождение модельных и экспериментальных зависимостей при температурах выше 2700 К, предположительно, объясняется отсутствием дефектов Шоттки в модельных периодических кристаллах без поверхности.

Менее адекватные результаты показали потенциалы Arima-05 и Goel-08, а наихудшими оказались наиболее старые потенциалы: Busker-02, Yamada-00 и Walker-81 (включая их модификацию с уменьшенной степенью ионизации Nekrasov-08, которая корректирует период решетки).

Причем, при МД-моделировании с потенциалами Yamada-00 обнаружились интересные аномалии: неустойчивость анионной подрешетки и соответствующий фазовый переход первого рода с обратным скачком плотности (суперионная фаза плотнее кристаллической), незамеченные другими исследователями [27] [28] [29], вероятно, из-за широкого шага по температуре. Вместо непрерывного анионного разупорядочения у Yamada-00 имеется область метастабильного сосуществования двух фаз (см. рис. 2) со спонтанными скачкообразными изменениями характеристик (периода решетки, энтальпии и, как показано в главе 4, коэффициента самодиффузии анионов).

За счет высокой точности вычислительных экспериментов (шаг 1 К) и анализа отдельных составляющих теплоемкости удалось проявить λ -пик суперионного фазового перехода в диоксиде урана для всех наборов парных потенциалов. Причем, если на графиках изобарной теплоемкости его не видно или он нечеткий, то на графиках изохорной теплоемкости он локализуется однозначно (см. рис. 3). В отличие от существующих представлений [26] [29] о скачкообразном переходе между двумя (кристаллическим и разупорядоченным) равновесными состояниями анионной подрешетки и соответствующем «узком» λ -пику (шириной 30–50 градусов) с «бесконечной» высотой, нами показано, что при МД-моделировании независимо от НПП и размера системы λ -пики получаются широкими и пологими (с диапазоном температур выше 1000 К и конечной высотой до 0.03 кДж/(моль*К)). Этот результат свидетельствует о континуальном фазовом переходе с непрерывным спектром равновесных состояний (соответствующих постепенному

разупорядочению анионной подрешетки) и должен проявляться в плавном изменении энергии образования антифренкелевских дефектов (что подтверждается МД-моделированием самодиффузии в главе 4).

После вычитания из изобарной теплоемкости C_p постоянного слагаемого для фононных колебаний кристаллической решетки $3kN$ и монотонно возрастающего слагаемого для ее теплового расширения $C_D = C_p - C_v = 9\alpha^2 KTV_M$, результирующий график изохорной теплоемкости в виде $C_v - 3kN$ полностью определяется анионными, катионными и электронными дефектами. В нашем МД-моделировании с парными взаимодействиями точечных частиц при ПГУ образуются только анионные дефекты, вклад которых в теплоемкость исчезает после полного разупорядочения кислородной подрешетки, поэтому λ -пик суперионного перехода наблюдается четко, и при более высоких температурах модельные графики вида $C_v - 3kN$ убывают. Однако такое поведение не согласуется с современными рекомендациями МАГАТЭ [26] (см. кривую «rec IAEA-06» на графиках), демонстрирующими монотонный сверхлинейный рост на всем диапазоне температур. Причем отсутствие четкого λ -пика у рекомендуемой зависимости $C_v - 3kN$ говорит либо о том, что вклад электронных (C_e) и катионных (C_c) дефектов в теплоемкость должен превышать известные эмпирические добавки, либо о неточности имеющихся экспериментальных данных в области высоких температур.

Наилучшее воспроизведение количественных характеристик суперионного λ -перехода (в частности, экспериментального значения $T_\lambda = 2610$ К из работы Ральфа [25] и рекомендации МАГАТЭ $T_\lambda = 2670$ К [26]) продемонстрировали наши потенциалы MOX-07, имеющие $T_\lambda = 2590$ К и максимальную высоту λ -пика (см. рис. 3). На втором месте идут потенциалы Yakub-09 с $T_\lambda = 2720$ К и на 30% меньшей высотой пика, а на третьем – Basak-03 с $T_\lambda = 2740$ К и Morelon-03 с $T_\lambda = 2860$ К и на 60% меньшей высотой пика. Остальные НПП имеют $T_\lambda > 3100$ К (т.е. превышают экспериментальную температуру плавления диоксида урана) и высоту пика в 2–3 раза меньше, чем у MOX-07.

Кроме того, для НПП MOX-07 и Yakub-09 впервые измерены зависимости характеристик суперионного перехода от давления, при этом высота λ -пика в диапазоне от –5 ГПа до 5 ГПа изменяется параболически, а его температура – линейно (см. рис. 4), наподобие зависимости Клаузиуса-Клапейрона для температуры плавления (причем T_λ меняется лишь на 200–300 К, тогда как T_{melt} в этом же диапазоне давлений меняется на 1500–2000 К).

Наборы потенциалов взаимодействия, рассмотренные в работе, сопоставлены по степени ионизации модельных частиц. Поскольку заряд является единственным

параметром, обеспечивающим прямое взаимодействие ионов на больших расстояниях, его значение может существенно влиять на взаимодействие дефектов, плавление и суперионный переход. Предложенный в работе НПП МОХ-07 характеризуется степенью ионизации 68.6%, которая близка к оценке по эмпирическому правилу Полинга [30]: 65.4% для UO_2 и 68.9% для PuO_2 , однако получена независимо. Другими авторами для степени ионизации восстановлены менее адекватные значения: Yakub-09 – 55.5%, Morelon-03 – 80.7%, Nekrasov-08 – 95.4%, а у остальных НПП она фиксирована априорно.

Из трех НПП для PuO_2 наш МОХ-07 лучше остальных (см. рис. 2) воспроизводит рассмотренные температурные зависимости периода решетки (отклонение не превышает 0.006 \AA во всем диапазоне температур до 2700 К), коэффициента теплового расширения, энтальпии и теплоемкости, температуры суперионного перехода и плавления. При этом для периода решетки $(\text{U, Pu})\text{O}_2$ продемонстрировано выполнение закона Вегарда [31] о линейной зависимости свойств смеси от пропорций компонентов. А остальные модельные зависимости для PuO_2 практически не отличаются от зависимостей для UO_2 (различия с экспериментом в несколько раз превышают различия между соединениями). Заметные отличия между соединениями (UO_2 и PuO_2) проявились только у потенциалов Yamada-00, однако с ними анионная подрешетка снова оказалась неустойчивой, причем в еще более широком диапазоне температур 600–2700 К.

В четвертой главе проведено МД-моделирование самодиффузии анионов в UO_2 и PuO_2 . Для точной регистрации изменения механизмов диффузии при суперионном переходе потребовался на два порядка меньший шаг по температуре 1 К вместо 100 К. Благодаря использованию графических процессоров время МД-моделирования увеличено на четыре порядка до 1000 нс (сотни миллионов МД-шагов, см. рис. 5) вместо 0.1 нс, использованного в предыдущих работах [32] [33]. Это обеспечило широкий диапазон измерений коэффициентов самодиффузии анионов (от $10^{-3} \text{ см}^2/\text{с}$ при плавлении до $10^{-11} \text{ см}^2/\text{с}$ при 1400 К) и позволило напрямую (без экстраполяций) сравнить результаты расчетов с имеющимися низкотемпературными ($T < 1500 \text{ К}$) экспериментальными данными (см. кривые «exp Marin-69» [34] и «exp Breitung-78» [35] и «rec Matzke-81» [36] на рис. 6).

С понижением температуры частота диффузионных скачков уменьшается экспоненциально, что требует экспоненциального увеличения времени моделирования или размера системы для сохранения приемлемой точности измерений коэффициента диффузии (КД) через среднеквадратичные смещения (СКС). В частности, линейные графики СКС превращаются в ступенчатые (см. рис. 5).

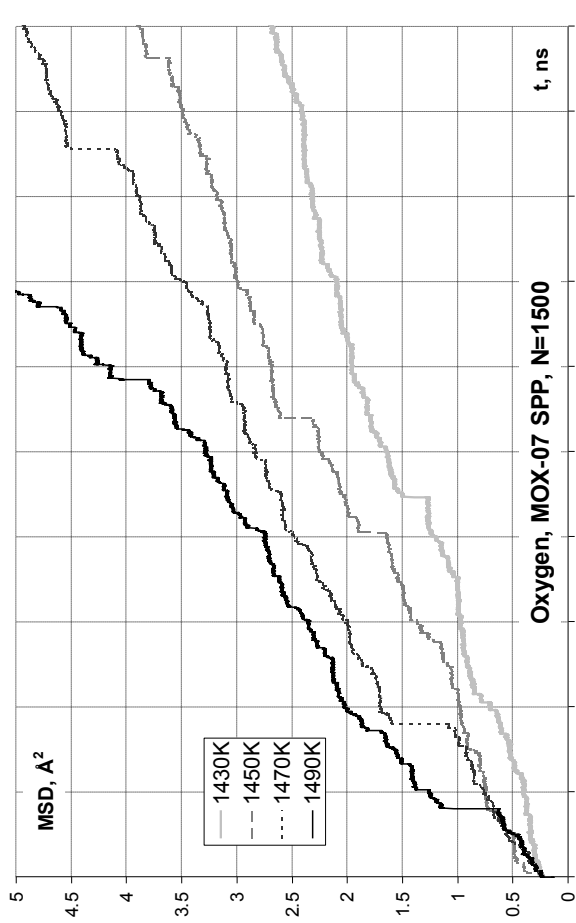


Рис. 5. Среднеквадратичные смещения анионов при $T < 1500$ K.

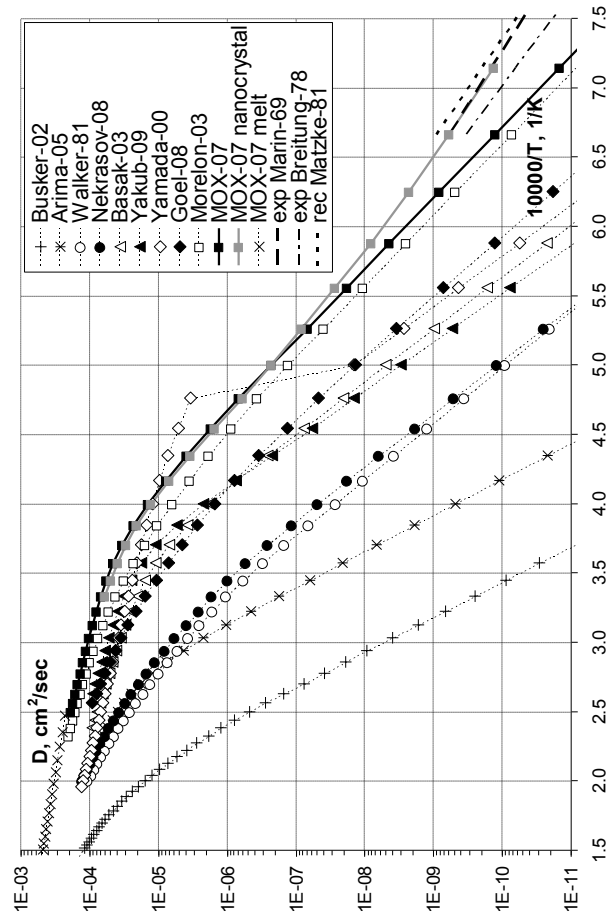


Рис. 6. Сравнение коэффициентов самодиффузии анионов.

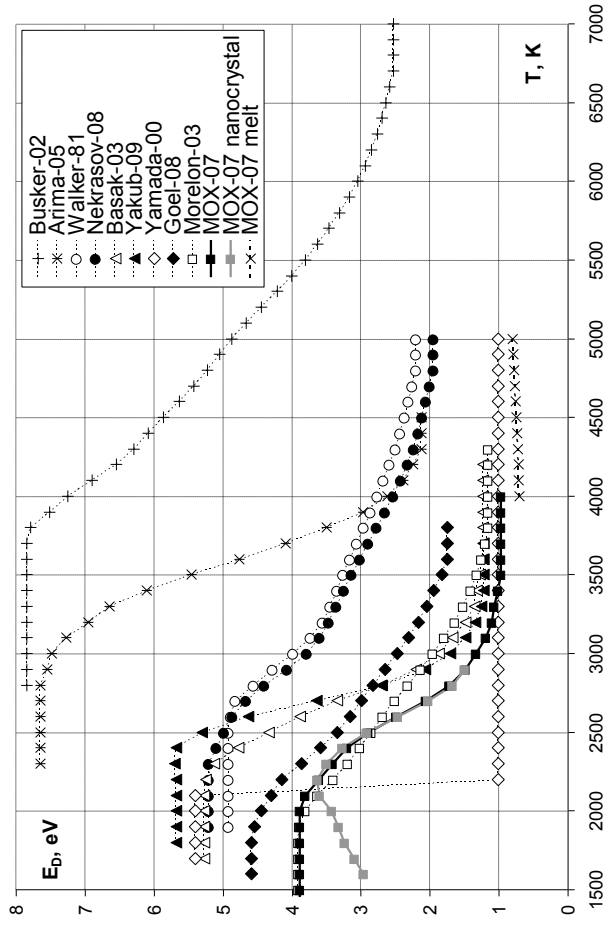


Рис. 7. Температурная зависимость энергии активации диффузии.

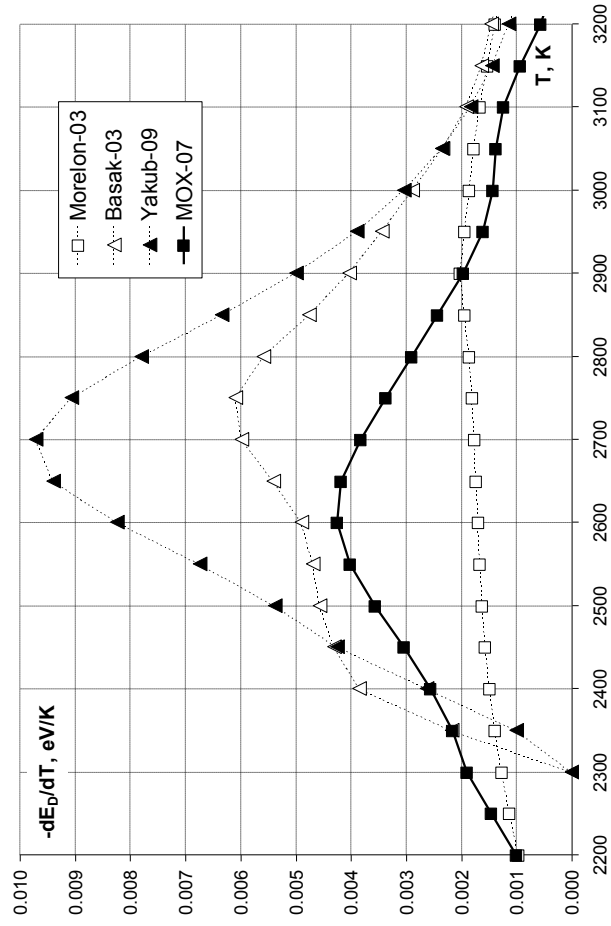


Рис. 8. λ -пики производной энергии активации диффузии.

В предыдущих работах авторы стремились увеличивать размер системы (до 20736 ионов в [32]), а не время моделирования. В данной работе показано, что зависимости КД от размера выходят на «насыщение» уже при 1500 ионах, поэтому выгодно увеличивать время, а не размеры, так как объем расчетов линейно зависит от числа МД-шагов, но квадратично от числа частиц.

Методом статики решетки рассчитаны энергии образования точечных дефектов, при этом с целью исключения влияния «отражений» дефекта были построены их зависимости от размера транслируемой области, которую варьировали от $4 \times 4 \times 4$ до $16 \times 16 \times 16$ элементарных ячеек. Эти зависимости оказались линейными от обратного размера, что позволило рассчитать экстраполяции на бесконечные расстояния (между вакансией и междоузлием для дефектов Френкеля и между вакансиями для дефекта Шоттки).

В настоящее время существуют феноменологические представления [26] [29] о скачкообразном переходе между двумя (кристаллическим и разупорядоченным) равновесными состояниями анионной подрешетки и соответствующем «узком» λ -пику теплоемкости (шириной 30–50 градусов) с «бесконечной» высотой (в виде дельта-функции Дирака), из которых следует, что график КД кислорода в аррениусовых координатах ($\ln D$ от $1/kT$) должен иметь излом, соответствующий разрывному и ступенчатому графику энергии активации диффузии (в виде функции Хевисайда). Однако в главе 3 показано, что при МД-моделировании независимо от НПП и размера системы λ -пики получаются широкими и пологими (с диапазоном температур свыше 1000 К и высотой до 0.03 кДж/(моль*К)). Этот результат свидетельствует о континуальном фазовом переходе с непрерывным спектром равновесных состояний (соответствующих постепенному разупорядочению анионной подрешетки) и должен проявляться в плавном изменении энергии образования антифренкелевских дефектов, что подтверждается нашим высокоточным расчетом температурной зависимости КД кислорода. Ее график (см. рис. 6) независимо от НПП имеет вид гиперболы с двумя асимптотами для кристаллической и суперионной фаз, что соответствует S-образному графику (см. рис. 7) энергии активации с двумя плато (для полностью упорядоченной и полностью разупорядоченной анионной подрешетки) и широкой переходной областью ~ 1000 К. Кроме того, график производной энергии активации по температуре также имеет λ -пик (см. рис. 8), вершина которого совпадает по температуре с вершиной λ -пика теплоемкости.

В ранних работах по МД-моделированию диоксида урана процессы массопереноса регистрировали при $T > 2200$ К с шагом 100–250 К, где расчетные

КД анионов кислорода превышали 10^{-8} см²/сек. При этом некорректная интерпретация полученных данных приводила к сильно заниженным оценкам энергии активации диффузии. Эти оценки противоречат известным результатам расчета энергии антифренкелевского дефекта методом статике решетки, а суперионный переход и междоузельный или вакансионный механизмы диффузии (см., например, [29] и [33]) обнаруживались недостоверно.

Показано, что, в отличие от изолированных в вакууме нанокристаллов (со свободной поверхностью), в идеальных периодических кристаллах (без поверхностей или полостей) не существует долгоживущих собственных дефектов. Поэтому независимо от НПП и размеров системы доминирует обменная диффузия (с циклическими перестановками ионов) при отсутствии междоузельной и вакансионной диффузии во всем исследованном диапазоне температур (вплоть до плавления). Причем ее энергия активации в кристаллической фазе совпадает с энергией образования дефектов Френкеля (междоузельный ион и вакансия), которая была рассчитана методом статике решетки.

Однако эти механизмы диффузии проявляются при наличии поверхности или искусственных дефектов. В частности, МД-моделирование изолированных в вакууме нанокристаллов с поверхностью при потенциалах МОХ-07 позволило в точности воспроизвести экспериментальные зависимости КД. В этом случае на графике энергии активации при температурах ниже 2000 К наблюдается отклонение от низкотемпературного плато при смене механизма диффузии с обменного (без долгоживущих дефектов) на междоузельный или вакансионный (с долгоживущими дефектами). Искусственное внедрение вакансий при ПГУ также привело к возникновению междоузельного механизма, что доказывает необходимость поверхности или другого источника дефектов для корректного моделирования диффузионных процессов при низких температурах.

Ближе всего к экспериментальным зависимостям КД от температуры лежат результаты МД-моделирования с НПП МОХ-07 и Morelon-03. Однако Morelon-03 хуже воспроизводит теплофизические свойства (см. главу 3), а, кроме того, параметризован именно для воспроизведения диффузионных свойств UO_2 , т.е. независимым подтверждением экспериментальных данных можно считать лишь результаты для МОХ-07. Остальные НПП занижают КД анионов относительно экспериментальных на 2 порядка и более.

Показано, что результаты по моделированию диффузионных свойств PuO_2 с имеющимися НПП (за исключением неадекватных потенциалов Yamada-00) не отличаются от результатов моделирования UO_2 .

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Разработана высокоскоростная реализация полного шага молекулярной динамики (МД) на графических процессорах, которая при параллельном моделировании большого количества небольших систем является линейно-масштабируемой по закону Густафсона в отличие от традиционного моделирования одной системы с распараллеливанием расчета парных взаимодействий по частицам, масштабируемость которого ограничена законом Амдала. Создан соответствующий комплекс программ (включающий визуализацию динамики частиц и обработку результатов измерений).
2. Разработан самосогласованный метод МД-параметризации эмпирических межчастичных потенциалов по экспериментальным данным о тепловом расширении для учета зависимости свойств системы от температуры и ангармонических эффектов. Реализована «изохорная» (NVT) оптимизация по давлению, на 1–2 порядка более быстрая по сравнению с «изобарной» (NPT) оптимизацией по объему (периоду решетки) за счет усреднения лишь тепловых колебаний частиц вместо колебаний всего кристалла под действием баростата. Восстановлен единый набор парных потенциалов (НПП) для моделирования UO_2 , PuO_2 и MOX -смеси вида $(\text{U}, \text{Pu})\text{O}_2$.
3. Точность МД-моделирования увеличена на два порядка: температурные зависимости теплофизических и диффузионных величин измерены в широком диапазоне 0–7100 К с шагом 1 К вместо диапазона 300–3100 К с шагом 100–500 К, использованного в ранних работах. Это позволило: получить точную форму всех зависимостей и их производных, оценить случайные погрешности при резких скачках величин, обнаружить разрывы в зависимостях, даже при малых скачках величин и, как следствие, надежно зарегистрировать типы и характеристики фазовых переходов.
4. Время МД-моделирования увеличено на четыре порядка до 1000 нс (сотни миллионов МД-шагов) вместо 0.1 нс, использованного в ранних работах. Это обеспечило широкий диапазон измерений коэффициентов самодиффузии анионов (от $10^{-3} \text{ см}^2/\text{с}$ при плавлении до $10^{-11} \text{ см}^2/\text{с}$ при 1400 К) и позволило напрямую (без экстраполяций) сравнить результаты расчетов с имеющимися низкотемпературными ($T < 1500 \text{ К}$) экспериментальными данными.
5. Для всех измеренных величин исследованы зависимости: от размера системы (в диапазоне от 96 до 12000 ионов), от граничных условий (кроме периодических систем рассмотрены изолированные в вакууме нанокристаллы со свободной

- поверхностью) и от межчастичных потенциалов (все расчеты проведены с десятью наиболее современными и широко используемыми НПП для UO_2 и PuO_2).
6. Показано, что восстановленный в данной работе НПП воспроизводит широкий спектр экспериментальных данных для UO_2 и PuO_2 лучше, чем предложенные ранее и единственный из десяти рассмотренных НПП является универсальным (так как количественно воспроизводит и теплофизические, и диффузионные свойства этих соединений).
7. Показано, что в модельных кристаллах UO_2 и PuO_2 даже при отсутствии электронных и катионных дефектов существует суперионный фазовый переход (разупорядочение анионной подрешетки), который проявляется в виде λ -пиков на температурных зависимостях коэффициента линейного расширения, изобарной и изохорной теплоемкостей. В отличие от феноменологических моделей со скачкообразным фазовым переходом второго рода и соответствующим узким (порядка 50 K) λ -пиком бесконечной высоты, показано, что суперионный переход является континуальным (т.е. разупорядочение анионной подрешетки плавно нарастает с температурой) и характеризуется широкой (порядка 1000 K) переходной областью с λ -пиком конечной высоты. Исследована зависимость характеристик λ -пика от давления, показано, что в диапазоне от -5 до 5 ГПа его температура меняется линейно, а высота – параболически.
8. Показано, что температурная зависимость коэффициента самодиффузии анионов в аррениусовых координатах ($\ln D$ от $1/kT$) имеет вид гиперболы с двумя асимптотами для кристаллической и суперионной фаз, что соответствует S-образному графику энергии активации с двумя плато (для полностью упорядоченной и полностью разупорядоченной анионной подрешетки) и широкой переходной областью (порядка 1000 K) между ними. Кроме того, график производной температурной зависимости энергии активации также имеет λ -пик, положение которого совпадает по температуре с положением λ -пика теплоемкости.
9. Показано, что, в отличие от изолированных в вакууме нанокристаллов (со свободной поверхностью), в идеальных периодических кристаллах (без поверхностей или полостей) не существует долгоживущих собственных дефектов. Поэтому независимо от НПП и размеров системы доминирует обменная диффузия (с циклическими перестановками ионов) при отсутствии междоузельной и вакансионной диффузии во всем исследованном диапазоне температур (вплоть до плавления). Причем ее энергия активации в кристаллической фазе совпадает с энергией образования дефектов Френкеля (междоузельный ион и вакансия), которая была рассчитана методом статистики решетки.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Поташников С.И. Расчет межчастичных потенциалов взаимодействия методом функционала плотности. Научные труды IV отчетной конференции молодых ученых ГОУ УГТУ-УПИ. Екатеринбург (2003) 315–316.
2. Поташников С.И. Модификация метода функционала плотности для электронных плотностей, рассчитываемых из первых принципов (*ab-initio calculation*). Вестник УГТУ-УПИ №5(35). Современные технологии: проблемы и решения. Екатеринбург (2004) 207–213.
3. Поташников С.И. Разработка высокоскоростных методов моделирования кинетических процессов в системах с дальнедействующими силами. Научные труды IX отчетной конференции молодых ученых ГОУ УГТУ-УПИ. Екатеринбург (2005) 253–254.
4. Поташников С.И., Боярченков А.С., Некрасов К.А., Купряжкин А.Я., Рисованный В.Д., Голованов В.Н. Высокоскоростное моделирование диффузии ионов урана и кислорода в UO_2 . Сборник докладов всероссийского семинара «Вопросы создания новых методик исследований и испытаний, сличительных экспериментов, аттестации и аккредитации». Димитровград (2005) 139–158.
5. Поташников С.И., Некрасов К.А., Купряжкин А.Я., Рисованный В.Д., Голованов В.Н. Структурное разупорядочение поверхности нанокристаллов диоксида урана. Сборник докладов всероссийского семинара «Физическое моделирование изменения свойств реакторных материалов в номинальных и аварийных условиях». Димитровград (2006) 107–114.
6. Поташников С.И., Боярченков А.С., Некрасов К.А., Купряжкин А.Я. Поточно-параллельное моделирование диффузии в нанокристаллах. Тезисы докладов XII Национальной конференции по росту кристаллов. Москва (2006) 133–134.
7. Поташников С.И., Боярченков А.С., Некрасов К.А., Купряжкин А.Я., Рисованный В.Д., Голованов В.Н. Молекулярно-динамическое моделирование массопереноса и восстановление парных межчастичных потенциалов взаимодействия в оксидном ядерном топливе по экспериментальным данным с

использованием графических процессоров. Тезисы докладов VIII Российской конференции по реакторному материаловедению. Димитровград (2007) 235–237.

8. Поташников С.И., Некрасов К.А., Купряжкин А.Я., Рисованный В.Д., Голованов В.Н. Исследование механизмов структурного разупорядочения диоксида урана методами молекулярной динамики и статистики решетки. Тезисы докладов VIII Российской конференции по реакторному материаловедению. Димитровград (2007) 237–239.

9. Поташников С.И., Боярченков А.С., Некрасов К.А., Купряжкин А.Я. Моделирование массопереноса в диоксиде урана методом молекулярной динамики с использованием графических процессоров. Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология» 49 (2007) 86–93.
http://isjaee.hydrogen.ru/pdf/AEE0507/ISJAEE05-07_Potashnikov.pdf

10. Поташников С.И., Боярченков А.С., Некрасов К.А., Купряжкин А.Я. Молекулярно-динамическое восстановление межчастичных потенциалов в диоксиде урана по тепловому расширению. Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология» 52 (2007) 43–52.
http://isjaee.hydrogen.ru/pdf/AEE0807/AEE08-07_Potashnikov.pdf

11. Поташников С.И., Боярченков А.С., Некрасов К.А., Купряжкин А.Я. Новый эмпирический межчастичный потенциал для моделирования диоксида урана. Сборник докладов всероссийского семинара «Физическое моделирование изменения свойств реакторных материалов в номинальных и аварийных условиях». Димитровград (2008) 101–112.

12. Поташников С.И., Боярченков А.С., Некрасов К.А., Купряжкин А.Я. Возможности графических процессоров для высокоскоростных параллельных вычислений и физического моделирования. Сборник докладов всероссийского семинара «Физическое моделирование изменения свойств реакторных материалов в номинальных и аварийных условиях». Димитровград (2008) 113–122.

13. Поташников С.И., Боярченков А.С., Некрасов К.А., Купряжкин А.Я. Моделирование нанокристаллов с использованием графических процессоров. Тезисы докладов XIII Национальной конференции по росту кристаллов. Москва (2008) 117–118.

14. Боярченков А.С., Поташников С.И. Использование графических процессоров и технологии CUDA для задач молекулярной динамики. Вычислительные методы и программирование 10 (2009) 9–23. http://num-meth.srcc.msu.ru/zhurnal/tom_2009/v10r102.html

15. Боярченков А.С., Поташников С.И. Параллельная молекулярная динамика с суммированием Эвальда и интегрированием на графических процессорах. Вычислительные методы и программирование 10 (2009) 158–175. http://num-meth.srcc.msu.ru/zhurnal/tom_2009/v10r119.html

16. Некрасов К.А., Кичигина Н.В., Купряжкин А.Я., Поташников С.И., Боярченков А.С. Моделирование диффузии ксенона в диоксиде урана на графических процессорах. Тезисы докладов IX Российской конференции по реакторному материаловедению. Димитровград (2009) 161–162.

17. Поташников С.И., Боярченков А.С., Некрасов К.А., Купряжкин А.Я. Молекулярно-динамическое моделирование диффузии анионов кислорода в нанокристаллах UO_2 . Тезисы докладов XIII Национальной конференции по росту кристаллов. Москва (2010) 85–87.

18. Поташников С.И., Боярченков А.С., Ильина Н.Ю., Некрасов К.А., Купряжкин А.Я. Расчет энергий разупорядочения и переноса дефектов в диоксиде плутония методом решеточной статики. Труды всероссийской научно-практической конференции с международным участием «Ядерная безопасность и нераспространение». Новоуральск (2010) 127–131.

19. S.I. Potashnikov, A.S. Boyarchenkov, K.A. Nekrasov, A.Ya. Kupryazhkin. High-precision molecular dynamics simulation of $\text{UO}_2\text{--PuO}_2$: Pair potentials comparison in UO_2 . Journal of Nuclear Materials 419 (2011) 217–225. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jnucmat.2011.08.033>

20. S.I. Potashnikov, A.S. Boyarchenkov, K.A. Nekrasov, A.Ya. Kupryazhkin. High-precision molecular dynamics simulation of $\text{UO}_2\text{--PuO}_2$: superionic transition in uranium dioxide. <http://arxiv.org/abs/1102.1553>

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

21. J.L. Gustafson, Communications of the ACM 31 (1988) 532.
22. G.M. Amdahl, AFIPS Conference Proceedings 30 (1967) 483. <http://www-inst.eecs.berkeley.edu/~n252/paper/Amdahl.pdf>.
23. J. A. Nelder, R. Mead, Computer Journal 7 (1965) 308.
24. D. Manara, C. Ronchi, M. Sheindlin, M. Lewis, M. Brykin, Journal of Nuclear Materials 342 (2005) 148.
25. J. Ralph, Journal of Chemical Society, Faraday Transactions 83 (1987) 1253.
26. Thermophysical Properties Database of Materials for Light Water Reactors and Heavy Water Reactors, IAEA (2006) http://www-pub.iaea.org/MTCD/publications/PDF/te_1496_web.pdf
27. K. Govers, S. Lemehov, M. Hou, M. Verwerft, Journal of Nuclear Materials 376 (2008) 66.
28. K. Yamada, K. Kurosaki, M. Uno, S. Yamanaka et al., Journal of Alloys and Compounds 307 (2000) 1.
29. E. Yakub, C. Ronchi, D. Staicu, Journal of Chemical Physics 127 (2007) 094508.
30. L. Pauling, Journal of American Chemical Society 54 (1932) 3570.
31. K.T. Jacob, S. Raj, L. Rannesh, International Journal of Materials Research 9 (2007) 776.
32. K. Govers, S. Lemehov, M. Hou and M. Verwerft, Journal of Nuclear Materials 395 (2009) 131.
33. А.Я. Купряжкин, А.Н. Жиганов, Д.В. Рисованный, В.Д. Рисованный, В.Н. Голованов, ЖТФ 74 (2004) 114.
34. J.F. Marin, P. Contamin, Journal of Nuclear Materials 30 (1969) 16.
35. W. Breitung, Journal of Nuclear Materials 74 (1978) 10.
36. HJ. Matzke, Non-Stoichiometric Oxides, ed. T. Wrensen. Academic Press, New York (1981) 156.

Подписано в печать	22.11.2011	Формат 60×84 1/16
Бумага писчая	плоская печать	Усл. печ. л. 1,39
Усл. изд. л. 1,39	Тираж 100 экз.	Заказ 123

Ризография научно-исследовательской части УрФУ
620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19